# BEST AVAILABLE COPY

# **ION PLATING METHOD**

Patent number:

JP2101160

**Publication date:** 

1990-04-12

Inventor:

**KOJIMA HIROSHI others: 03** 

**Applicant:** 

**ASAHI GLASS CO LTD** 

Classification:

- international:

C23C14/32

- european:

**Application number:** 

JP19880250924 19881006

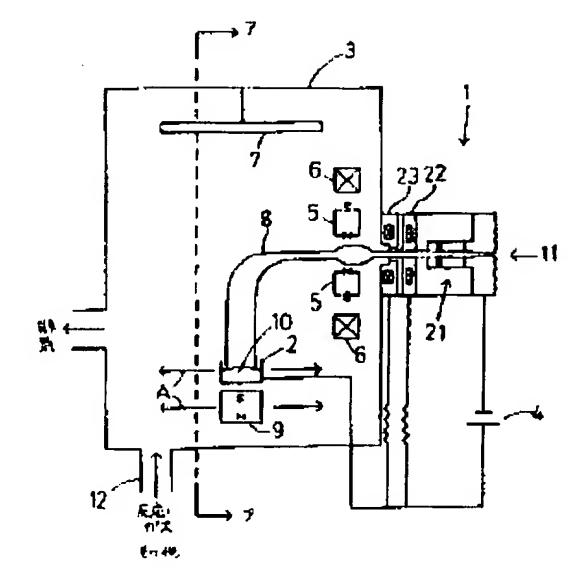
**Priority number(s):** 

Report a data error here

# Abstract of JP2101160

PURPOSE:To efficiently and uniformly form a high-quality thin film over a large area by deforming arc discharge plasma flow to a sheet shape by a magnetic field, then further bending the plasma flow by the magnetic field of a permanent magnet so as to introduce this plasma flow onto a hearth.

CONSTITUTION: A DC power source 4 for plasma generation is impressed between an arc discharge plasma flow source 1 and an anode (hearth) 2 to execute arc discharge, by which high-density plasma flow is formed. This plasma flow is drawn out of an air core coil 6 into a vacuum chamber 3 and is deformed to the sheet plasma 8 by a pair of the permanent magnets 5. The sheet plasma 8 is bent about 90 deg. and is focused to the hearth 2 by the magnetic field of the permanent magnet 9 installed under the hearth 2 to evaporate the evaporating raw material 10 in the hearth 2 and to form the film on a substrate 7. The permanent magnet 9 is formed to at least the same length as the length of the hearth 2 in the transverse direction of the sheet plasma 8 at this time. The permanent magnet 9 and the hearth 2 are formed to at least the same length as the length of the base body 7 in the transverse direction of the sheet plasma 8.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

# ®日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

#### 四公開特許公報(A) 平2-101160

®Int.Cl.5 識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成 2年(1990) 4月12日

C 23 C 14/32

8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

**図発明の名称** 

イオンプレーテイング方法

顧 昭63-250924 创特

砂出 昭63(1988)10月6日

小 島 個発 明 者

啓 史

神奈川県横浜市保土ケ谷区新井町383-21

尾山 個発 明 者

卓 司

神奈川県横浜市神奈川区三枚町543

鈴 木 砂発 明 者

巧 一 直樹

神奈川県横浜市旭区若葉台4-6-502

⑫発 明 者

神奈川県横浜市鶴見区諏訪坂20-3

创出 颠 人

旭 硝 子 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

弁理士 栂村 繁郎 外1名 四代 理 人

1,発明の名称

イオンプレーティング方法 :

- 2 , 特許請求の範囲
  - 1. アーク放電によって発生したアーク放電ブ ラズマ流を磁界を加えてシート状に変形し、 **放シート状プラズマの下方に置かれた蒸発原** 料ハースの下に上記シート状プラズマの幅方 向に細長い永久磁石を置き、かかる永久磁石 による磁界によって上記シート状プラズマを 曲げて上記無発原料ハース上に導き、蒸発原 、料を蒸発させ、該蒸発原料の上方に置かれた 基体上に被膜を形成することを特徴とするイ オンプレーティング方法。
  - 2. 蒸発原料ハースが単一または複数のハース から構成され、全体としてシートプラズマの 幅方向に細長い形状を有し、 放蒸発原料ハー スの下の永久磁石が、シートプラズマの幅方 向において、笈落発原料ハースと少なくとも

同じ長さを有することを特徴とする請求項 1. 記載のイオンプレーティング方法。

- 3. 蒸発原料ハース及びその下の永久磁石が、 被膜が形成される基体のシートプラズマの幅 方向の長さと少なくとも同じ長さを有してい ることを特徴とする請求項1記載のイオンプ レーティング法。
- 4. 蒸発原料ハース及びその下の永久胜石を、 、基体と平行な面内で基体と相対的に移動させ て、彼処理物に均一な薄膜を形成することを 特徴とする請求項1~3いずれか1項記載の イオンプレーティング方法。
- 5. 蒸発原料ハース及びその下の永久磁石を互 いに相対的に移動させることを特徴とする論 求項1~4いずれか1項記載のイオンプレー ティング方法。
- 6. 蒸発原料ハース及び被膜を形成する基体を 真空室内に配置し、細長い永久磁石を真空室 の外側で上記蒸発原料ハースの下方に配置し てイオンプレーティングを行なうことによ



り、上記永久田石の種類を真空窓外で所望に 応じ交換できるようにしたことを特徴とする 請求項1~5いずれか1項記載のイオンプレ ーティング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

#### [ 遊 貫 上の 利用 分野 ]

本発明は、複合陰極型プラズマガンから発生 したプラズマを用いて、効率的に高品質の薄膜 を、均一に大面積で形成するのに有効なイオン プレーチィング方法に関するものである。

#### [従来の技術]

世来より、光学薄膜、装飾用等に真空蒸着は広く使われている。さらに、真空蒸着内に水にカソード、高国波励起を導入してグロー放放を起こし、膜質の改善を行なうイオンプレーディングという技術も知られている。 むガラス等の大面積基板に効率よく、高品質の膜を蒸着するには問題があった。 例えば、ホローカソード法では、カソード部がプラ

3

第1図は本発明の方法によってイオンプレーティングを行なうために用いる装置の一例の基本的構成を示す模式図である。第1図は、被膜が形成される基体を固定した場合の例である。

以下、本発明を詳細に説明する。

第2図は第1図のアーア断面図である。

本発明においては、アーク放電によるプラズマ流を用いる。かかるアーク放電プラズマ流発生源1とアノード(ハース)2の間で、プラズマ発生用度流電源4を印加してアーク放電を行うことで生成され

ズマにさらされるため、溶解したり変形等によ り、安定した連続蒸着が難しかった。まり、 すンがカソード側に逆流する可能性もあったア 時間大電を記ではなっては難しかが扱いではないではないではないではないであり、 がある。 がある。 がいるではないであり、 がではないではないが難しばいないであり、 にはないではないがからいであり、 にはないであり、 にはないであいた。

### [発明の解決しようとする課題]

上述のように、従来のホローカソードや、高 周波励起を導入したイオンブレーティング法で は、大面積で均一な薄膜を形成することは極め て難しいという問題を有していた。

#### [問題点を解決するための手段]

本発明は上述の欠点を解消することを目的としてなされたものであって、アーク放電によっ

4

る。

かかるアーク放電プラズマ流発生源1としては、複合陰極型プラズマ発生装置、又は、圧力 勾配型プラズマ発生装置、又は両者を組み合わ せたプラズマ発生装置が好ましい。このような プラズマ発生、装置については、真空第25巻第10 号(1982年発行)に記載されている。

複合陰極型プラズマ発生装置とは、熱容量の小さい補助陰極と、LaB。からなる主陰極とを有し、設補助陰極に初期放電を集中させ、それを利用して主陰極LaB。を加熱し、主陰極LaB。が最終陰をしてアーク放電を行うようにしたプラズマ発生装置である。例えば第3回のような装置が挙げられる。補助陰極としてはW.Ta.Noなどの高融点金属のコイル又はパイプ状のものが挙げられる。

このような複合陰極型プラズマ発生装置においては、熱容量の小さな補助陰極 52を集中的に初期放電で加熱し、初期陰極として動作させ、間接的に La B 。の主陰極 51を加熱し、最終的には

LaBeの主陰極51によるアーク放電へと移行させる方式であるので、補助陰極52が2500で以上の高温になって寿命に影響する以前にLaBeの主陰極51が1500で~1800でに加熱され、大電子流放出可能になり、補助陰極52のそれ以上の温度上昇が避けられるという点が大きな利点である。

又、圧力勾配型プラズマ発生装置とは、陰極と隔極の間に中間電極を介在させ、陰極領域を10-\*Torr程度に、そして陽極領域を10-\*Torr程度に保って放電を行うものであり、陽極領域からのイオン逆派による陰極の損傷がない上に、中間電極のない放電形式のものと比較して、放電電子流をつくりだすためのキャリアガスのガス効率が飛躍的に高く、大電流放電が可能であるという利点を有している。

複合陰極型プラズマ発生装置と、圧力勾配型プラズマ発生装置とは、それぞれ上記のような利点を有しており、両者を組み合わせたプラズマ発生装置、即ち、陰極として複合陰極を用いると共に中間電極も配したプラズマ発生装置

7

し、シートプラズマ8を形成する。

第1図において、一対の永久磁石5によって シート状に変形されたシートブラズマ8は、第 1図の上から下方向の厚さ及び第1図に垂直な 方向に第2図に示したような幅を有している。

かかるシートプラズマ8はハース2の下に置かれた永久磁石9のつくる磁場によって約 80°で曲げられ、ハース2に集束し、ハース2内の蒸発原料10を蒸発させ、蒸発した粒子がハース2の上方に置かれた基体7上に付着して被膜が形成される。

本発明においては、永久磁石9は第2図に示したように、シートプラズマ8の幅方向において、ハース2と少なくとも同じ長さを有していることが好ましい。ハース2内の蒸発原料上にまんべんなくシートプラズマ8が入射し、蒸発原料を有効に用いることができるからである。

又、本発明においては、永久磁石 9 及びハース 2 は、第 2 図に示したようにシートプラズマ 8 の幅方向において、苗体 7 と少なくとも同じ

は、上記利点を同時に得ることができるので本 発明のアーク放電プラズマ流発生源1として大 変好ましい。

第1図にはアーク放電プラズマ発生源1として、第3図に示したような複合陰極21と、環状水久世石を含む第1中間電極22、空芯コイルを含む第2中間電極を有する第2中間電極23を有するものを用いた場合を示した。

8

及さを有していることが好ましい。ハース2から蒸発した蒸発原料が、シートプラズマの復方向で、基体7上にまんべなく、可及的に均一に付着できるからである。

又、本発明において、ハース2及び永久磁石 9は第1図の矢印A方向、即ち、基体7と平行 な面内で並進運動をさせるとシートブラズマの 幅と垂直な方向において、基体7にハース2か ら蒸発した蒸発原料が均一に付着し、基体7の ハース2の真上の部分と、離れた部分とで膜厚 が不均一になることを可及的に防止できるの で、大変好ましい。

又、本発明において、例えば第5図のように、ハース2より細い永久磁石3を用い、第5図矢印Bのようにハース2に対して相対的に永久磁石3を移動させハース2に均一にブラズマが入射するように操作することもできる。この操作する。特に無発原料が金属酸化物等の高価な材料の場合は、特に有効である。この操作は、上

記第1図の矢印Aの並進運動と組み合わせて行なうこともできる。

又、第7図のように、蒸発原料ハース2及び 被膜を形成する基体7七真空蓋3内に配置し、 細長い矩形状の永久磁石9を真空翼3の外側が っ蒸発原料ハース2の下方に配置してイオンブ レーティングを行なうこともできる。この場 合、真空室3の底面の蒸発原料ハース2と永久 磁石 9 の間に挟まれた郎分は、磁界を遮蔽しな い材質で構成されていることが必要である。以 ・上のようにすることによって、真空室3の底面 を介して、シートプラズマ8の幅、厚さ、プラ ズマ密度等を、永久磁石9を変えることによっ て、所望に応じ、真空室外でコントロールする ことができる。シートプラズマの幅、長さ、ブ ラズマ密度は、蒸発原料2、永久磁石9、アー ク放電プラズマ流発生調1に印加されるパワー 等によって変化するが、このうち、永久 磁石 9 の形状、磁力の強度を自由に変化させることが できれば、十分なシートプラズマのコントロー

1 1

には、非常に低抵抗の膜が得られるという理由から縄を5~10重量%含む酸化インジウムのタブレットが好ましい。

又、本発明においては、ガス導入口口から真空窓3へ導入される放電用ガスとしては、特に限定されないが、Ar、Heなどの不活性ガスが好ましい。又、真空窓3内のガス雰囲気は、かかるArなどの不活性ガスの他に、真空窓3に設けられたガス導入手段12により、反応ガスとして0x、Nxなどを、0~50体積%添加してもよい。

本発明において薄膜を形成する基体でとしては、ガラス、ブラスチック、金属からなれるものではないが、本発明の方法では、特に配定に基体でのではないが、本発明の方法では、特にの正に基体では、のではないが、本発明の膜が得られるのでは多いもの、例えば、ブラスチックの復れませんがあるが、例えば、カラーのではないのではあるが、例えば、カラーのではないのではある。

ルが可能となる。上述したように、永久磁石 9 を真空室 3 外に配置するようにすれば、真空室 3 内を変えずに、永久磁石 9 の種類、形状を変えたり、永久磁石 9 と蒸発原料ハース 2 との距離を変化させたりすることが可能となる。これは、異種材料の膜の多層化、及び、連続生産のための安定化に大きく寄与する。

又、放電用ガス導入口11からは、放電用ガスが導入される。又、真空富3は、排気手段によって10<sup>-1</sup>Torr程度又はそれ以下に保たれることが望ましい。

本発明において用いられる蒸発原料10としては、金属、合金、これらの酸化物、硬化物、炭化物、 達化物、 2位物の 3 かいはこれらのうちし又は 2 種類以上を含む混合物からなるタブレットが使用でき、特に限定されるものではないが、金属酸化物膜を形成する場合には、金属酸化物膜を形成する場合には、 4 数 で 6 数 得 られるので 好ましい。 特に、 4 4 を含む酸化インジウム膜を形成する場合

1 2

又、本発明において基体 7 上に形成される薄 膜としては、金属膜、合金膜、金属の酸化物、 盘化物、硼化物、珪化物、炭化物あるいはこれ らのうち1又は2種類以上を含む混合物からな る薄膜等が形成でき、特に限定されるものでは ないが、本発明の方法は、低抵抗で高透過率の 透明導電膜を得るのに最週である。かかる透明 導電膜としては、蝎を含む酸化インジウム膜、 アンチモンを含む酸化鋁膜、アルミニウムを含 む酸化亜鉛膜等が好適な例として挙げられる。 本発明の方法は、液晶表示素子等のディスプレ 一用の透明電極、太陽電池等の電極、熱線反射 ガラス、電磁遮蔽ガラス、低放射率(Low-Enla sivity) ガラス等の製造にも適用できる。本発 明において、製膜中、基体7は静止していても 良いし、搬送されても良い。特に、第1図にお いて左から右、または右から左、即ち、第2図 において低面の手前から裏餌へ垂直に向かう方 向、又は、裏側から手前へ垂直に向かう方向に 擢 送しながら、 被 膜 形成を行なうと、 シートブ ラズマの幅方向に均一な膜を連続して形成する ことができるので好ましい。

•

本発明においては、アーク放電ブラズマ流発生源1に印加する直流電源4や、ブラズマ流をシート状に変形する永久磁石5の長さ、磁力の強度等を調整すれば、厚さ0.5~3cm、幅10~50cm程度のシートプラズマを容易に形成でき、又、永久磁石9の長さ、磁力の強度等を変えることにより、ハース2上へのシートプラズマの幅、及びプラズマの形状、密度を変えることができる。

さらに、第4図のように、2以上のプラズマ 発生したプラズマを磁場手段(は がら発生したプラズマを磁場手)には、第4図においては永久磁石5)に かって対したシートプラズマを同じたシート状に変形したシートプラズマラズへ でである。 形成し、その下方に置かれたりできる。 が成発させるようにすることもできる。 は、第1図のような装置を3つ隣接させた場合 を第1図の上から下へ向かって見た所を示す

1 5

運分布が問題となっていたが、本発明のように シートプラズマを用いることにより、大きく改 替される。

又、第6図のように、複数のハースを設け、 異なる蒸発原料10A,10B,10C を入れてイオンプ レーティングを行なうこともできる。第6図に おいて、各ハース 8A. 2B. 2C. 及び永久 磁石 9A. 9B.9C はそれぞれ、第2図のように基体7と少 なくとも同じ幅を有していることが望ましい。 スイッチ134,138,130 を所望により選択してし 継または2種以上の組成からなる膜を基体7上 形成することができる。第6図はスイッチ138 のみをONにし、蒸発原料IOB 上に集中的にシー トプラズマ8を収束させて、蒸発原料108 を蒸 発させて被膜形成を行なう場合を示している。 特にインライン型の装置においては、蒸発原料 の種類を変えるためのジョブチェンジが不要と なり、大幅なコストダウンが可能となる。又、 スイッチのうち2つ以上をONにし、直流電源 4A, 4B, 4Cに 所 望の パワーを 投入 する ことに よ

である。このように複数のシートプラズマを開接させる場合、永久磁石5による、シートプラズマの幅方向の磁場成分8.の対称性を保つために、複数の永久磁石5を結ぶ線の延長線上、かつシートプラズマの両端の外側には、もう一組ずつの永久磁石15を配する必要がある。

ハース2は、第4図のように細長いもの一個でもよいし、異なる滅発材料を有する複数の比較的短いハースからなるものであっても良い。 どちの場合も、薄膜が形成される基体は静止していてもよいし、搬送してもよい。この場合 矢印で方向に基体を搬送すると、大面積の薄膜が非常に均一に高速で製膜できる。

また、第1個のような成膜装置をインライン型成膜装置の一部に組み込むことにより、スパッタ膜、蒸着膜等の他の成膜装置との組み合わせによって多層膜を連続生産することも可能である。多層膜を形成する場合に、多層の材料を最も適した方法により、成膜することが重要になっており、特に大面積の場合に蒸着法では複なっており、特に大面積の場合に蒸着法では複

1 6

り、対応する蒸発原料に入射するシートプラズマの密度を調整し、蒸発速度を制御し、多成分の膜の組成を制御して形成することもできる。ハース 2 A、2 B、2 Cの厚み (第 6 図の左右方向の長さ)を小さくして多種類のハースを互いに近接させれば、特定の組成の多成分からなる膜を均っに形成できる。特に、 基体 7 を 矢印 D または D 方向に搬送すると、より好ましい。

例えば、餌を含む酸化インジウムの蒸発原料 としてITO膜を成膜する場合、5000人/min程 度の成膜速度で比抵抗3×10<sup>-4</sup>Ω·cm 以下の低 抵抗のITO膜が得られる。

# [作用]

本発明において、使用されるシートプラズマ は、アーク放戦を利用しているため、従来のマ グネトロンスパッタやイオンプレーティングに 利用されているグロー放電型プラズマに比べ て、プラズマの密度が50~ 100倍高く、ガスの 電難度は数十%となり、イオン密度、電子密 度、中性活性種密度も非常に高い。このような 高密度のプラズマを蒸発原料上に収束させるこ とで、蒸発原料から非常に多数の粒子を取り出 すことが可能となり、従来のイオンプレーティ ング法に比較して3~10倍の高速成膜を実現で きる。更に、酸素、アルゴンなどの雰囲気ガス の多くは、反応性の高いイオンや中性の活性状 想を取り、加えて蒸発した粒子も基板に到達す る前に、高密度のシートプラズマの中を通り、 反応性の高い中性の活性種となる。その結果、 基板上での反応性が高まり、基板加熱がなくと も、比抵抗の低い透明導電膜が従来よりも高速 の成膜速度で実現できる。

#### [実施例]

基板でとして、ガラス板を用い、蒸着物としては導電性酸化物のITO膜を以下の方法で蒸着した。先ず真空重3の真空度を2×10°Torr

1 9

として小さなものを用いてシートプラズマを小さく点状にすることによりハース 2 上での築中度を増し、蒸発しにくい材料を容易に蒸発できるようにすることもできる。

又、本発明においては、ハース2および磁石 9を並進移動することにより、更に大面積にお ける膜厚分布を向上させることが可能となり、 ハース2を複数投けて大面積で多層膜への応用 も可能となる。

さらに、ハース2と永久磁石9を相対的に移動することによって、ハース内の蒸発物質10の利用効率を非常に向上させることができる。

# 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によってイオンプレーティングを行なうために用いる装置の一例の基本的構成を示す模式図、第2図は第1図のアーア断面図、第3図は本発明において用いるアーク放電プラズマ発生装置の陰極としての複合陰極の一例の断面図、第4図はシートプラズマを開設させた大面積シートプラズマを用いる場合の模式

まで引き、その後0.ガスを導入して4.0 ×10<sup>-1</sup> Torrにし、第3回に示したような複合陰極を有する第1回のようなブラズマ発生接置を用いて、直流電源4を250A,70Vに設定しアーク放電を行なった。ハース2と基板7間距離約60cmとし、基板固定で行なった。接厚 14800A、比抵抗3.05×10<sup>-1</sup>Q cm 、可視光透過率70%(基板ガラス92%)の腹を得た。これは成膜速度5000A/minであり、EBガンなどによる方法に比べて極めて早い。基板無加熱で行なった蒸着としては比抵抗もかなり低いものが得られた。

#### [発明の効果]

本発明は、種々の化合物の薄膜を基板加熱することなく、高速で、しかも高品質のものを成膜することが可能である。又、薄膜の種類に応じて最適なブラズマ流を発生させることが可能なので、最適の膜を形成することができる。即ち、シートプラズマの幅を広げることにより即りのに対しては、基体7上の膜下分布を小さくすることができ、逆に永久磁石9

2 0

図、第5図はハースと永久磁石を相対的に移動 させる場合の模式的説明図、第6図は、複数の ハースを設けた場合の模式的説明図である。

- 1:アーク放電プラズマ流発生源
- 2:ハース(アノード)
- 3 : 真空室 -
- 4:プラズマ発生用直流電源
- 5 : 永久磁石
- 6: 空芯コイル
- 8:シートプラズマ
- 9:永久磁石
- 11:放電用ガス導入口
- 12: 反応ガス導入口
- 13:スイッチ
- 21: 複合陰極
- 22: 環状永久迸石内蔵第1中間電極
- 23: 空芯コイル内蔵第2中間電伍

52: Taパイプの補助陰極

53:陰極を保護するためのWからなる円板

54: Noからなる円筒

55: Noからなる円板状の熱シールド

56: 冷却水

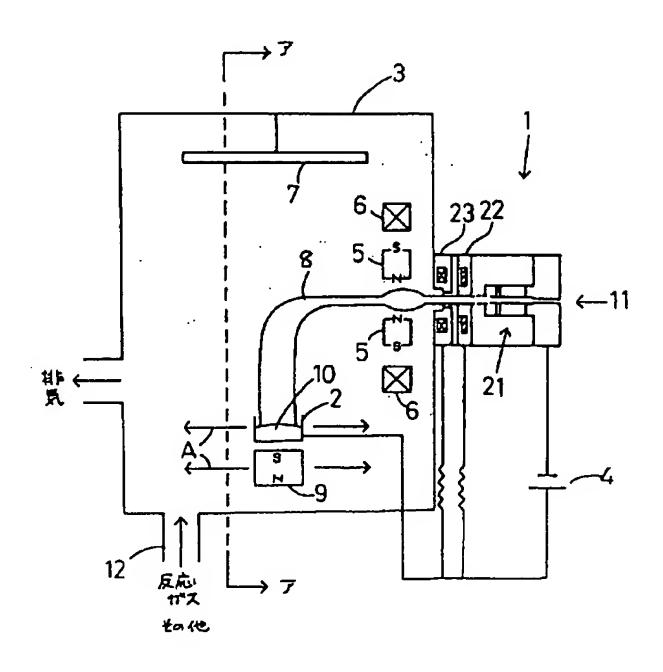
57: ステンレスからなる陰極支持台

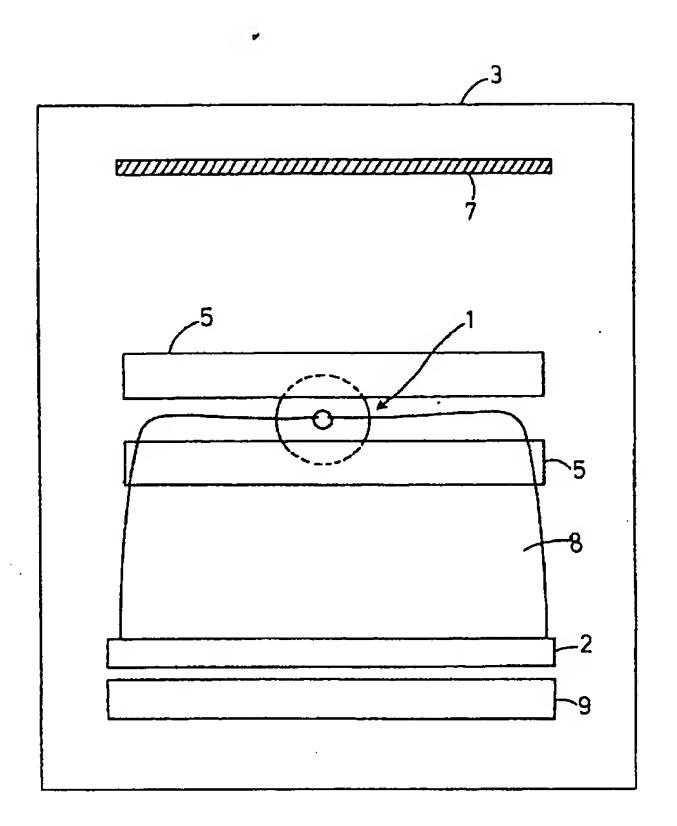
58: ガス導入口

代理人群村無無外具名

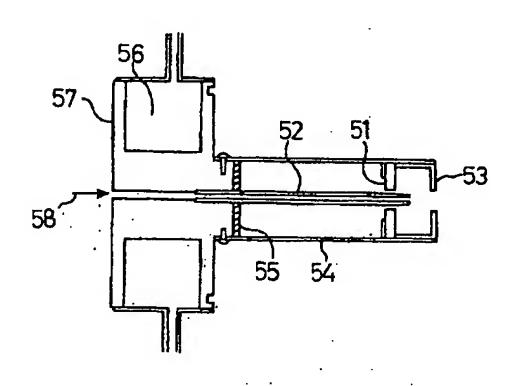
2 3

# 第 1 図



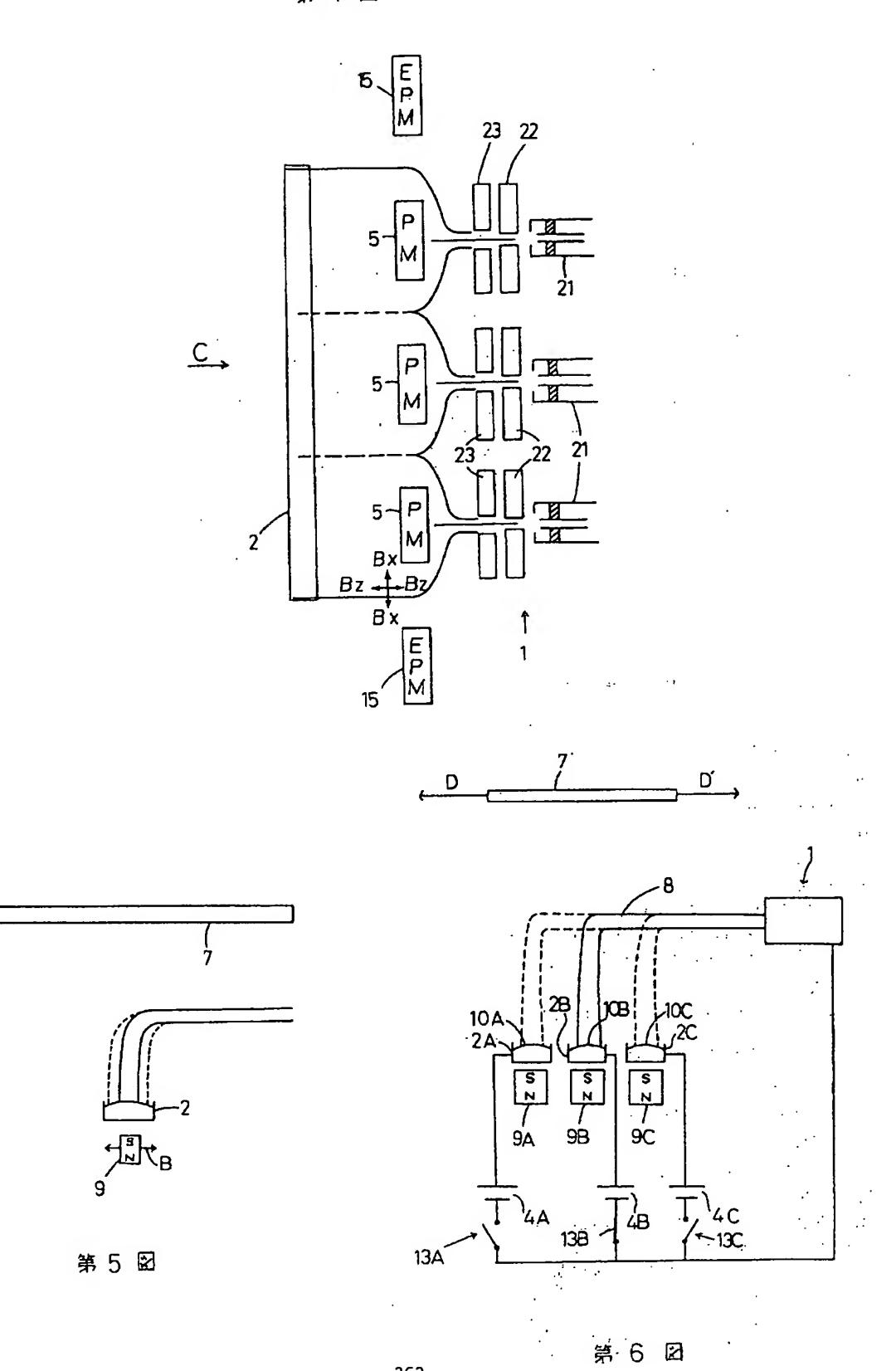


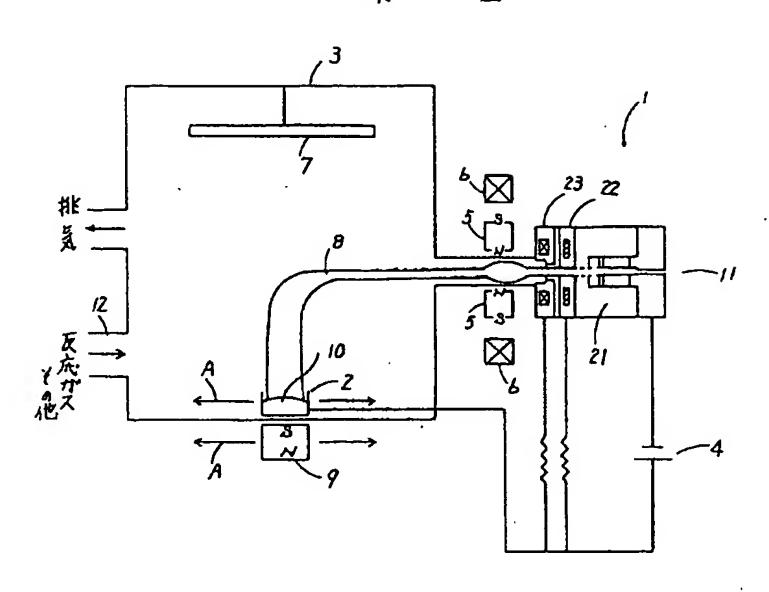
第 2 图



第3图

第 4 図





# 手統補正審(方式)

平成1年2月28日

特許庁長官

1.事件の表示

昭和63年特許願第250924号

2. 発明の名称

イオンプレーティング方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名 称 (004) 旭 硝 子 株 式 会 社

4. 代理人 〒105

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目11番7号

氏 名 弁理士 (6864) 栂 村 繁

5. 補正命令の日付

平成1年1月31日 (発送日)

- 6. 補正の対象
  - (1) 明細書の図面の簡単な説明の機
- 7. 補正の内容
  - (1) 明細書第22頁第3行目「……模式的説明図である。」を 「……模式的説明図、第7図は、本発明によってイオンプレー ティングを行なうための装置の別の一例の基本構成を示す模式 図である。」と補正する。

以上

ほか1名

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEĢIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES

□ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.